Ueber Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen
Fakultät der Friedrich-Wilhelms-
Universität zu Berlin.

Von

Walter Hoeckrich
aus Karkeln
(Regierungs-Bezirk Gumbinnen)

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 1934.
Tag der Promotion: 16. Oktober 1935.

Referenten: Prof. Dr. Nernst
Prof. Dr. Planck

Druck: Hugo Pribdat, Angerburg Ostpr.

Ueber Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. / Von Walter Hoeckrich.

Einleitung.

Mit der Messung der Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen haben sich viele Forscher beschäftigt, ohne daß übereinstimmende Ergebnisse erzielt worden wären. In einigen Arbeiten findet man das Ergebnis, daß durch Zusatz eines Elektrolyten die Dielektrizitätskonstante des Wassers nicht geändert wird. Andererseits wird wiederum auch durch Experimente belegt, daß die Dielektrizitätskonstante kleiner bezw. größer wird.

Die Methoden der Kapazitäts- und Wellenmessung für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten konzentrierterer Elektrolyte sind nur bei hohen Frequenzen brauchbar. Haben die Elektrolyte ein größeres spezifisches Leitvermögen als 10^{-3} Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$, so ergeben die Messungen bei niedrigen Freqenzen nach den üblichen früheren Methoden falsche Werte.

Brauchbarer ist in diesem Fall die elektrometrische Methode, die durch die neueren Arbeiten von Fürth[1]) zu einer hinreichenden Genauigkeit gelangt ist, nachdem verschiedene Forscher mit mehr oder weniger großem Erfolge die sogenannte Kraftwirkungsmethode für Messungen der Dielektrizitätskonstanten benutzt haben.

Größere Meßgenauigkeit wurde durch Verwendung der ballistischen Methode von Orthmann [2]) unter Mitwirkung des Verfassers bei der Messung der Dielektrizitätskonstanten von $AgNO_3$– und Ag_2SO_4– Lösungen erzielt.

[1]) Fürth, Physikal. Zeitschrift 22 S. 98, 1924.
[2]) Orthmann, Ann. d. Phys. (5), Bd. 9, 1931, S. 534.
Siehe dort auch die ältere Literatur.

Anschließend an die Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Silbernitratlösungen wurden auch Polarisationsmessungen ausgeführt, weil eine starke scheinbare Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten festzustellen war. Die gemessenen Polarisationsspannungen waren erheblich. Beispielsweise wurde bei der 0,001 normalen Silbersulfatlösung, wo die höchste Polarisationsspannung gemessen wurde, ein Wert von 0,2 Volt gefunden, nachdem 0,01 Sek. lang ein Wechselstrom von 50 Hertz durch die Lösung geschickt war. Es mußte nun dafür gesorgt werden, diese Fehlerquelle zu eliminieren. An Platinmohrelektroden pflegt die Erscheinung der chemischen Polarisation zu verschwinden. Deshalb wurden die Silberelektroden des Meßelektrometers entfernt und durch ebensolche aus Platin ersetzt. Beide Elektroden wurden gut mit Platinschwarz überzogen.

Es wurde ein abgeplattetes Rotationsellipsoid aus Platin benutzt mit dem Achsenverhältnis 0,4 mm : 8 mm. Es wurde ebenfalls schwarz platiniert, zumal an einzelnen Stellen des Ellipsoids die berechnete Stromdichte bis zu 10 mal größer ist als an den Platten.

Das Vergleichselektrometer, wie es bei den Arbeiten von Orthmann und dem Verfasser für die Messungen der Dielektrizitätskonstanten der Silbersalzlösungen benutzt wurde, wurde beibehalten. Im Vergleichselektrometer befand sich also dauernd 0,001 normale Silbernitratlösung.

Vorbereitende Messungen.

Messung der Polarisationsspannungen.

Mit den platinierten Platinelektroden im Meßelektrometer wurden provisorische Messungen der Dielektrizitätskonstanten begonnen. Es wurden zunächst nur Messungen bei 50 Hertz, 500 Hertz und 5000 Hertz ausgeführt, die den Vorteil der Benutzung der Platinschwarzelektroden erkennen lassen sollten. Bei allen Messungen mit den neuen Elektroden wurden größere Verhältnisse des Ausschlages von Meßelektrometer zu Vergleichselektrometer festgestellt. Unter der Annahme, daß auftretende Polarisationsspannungen die Ausschläge des Meßelektrometers verkleinern, würde hieraus eine Verminderung der Polarisation zu folgern sein.

Die Messungen der Polarisationsspannungen, die nach der früher benutzten Methode ausgeführt wurden, ergeben dasselbe Resultat. Die höchsten Polarisationsspannungen wurden bei der 0,1 normalen Silbernitratlösung gefunden. Bei der Frequenz 50 Hertz wurde eine Polarisationsspannung von 18 Millivolt gemessen, bei 5000 Hertz war ihr Betrag nur 3 Millivolt. Im Vergleich zu früheren Messungen sind diese Polarisationsspannungen geringfügig. Bei Salpetersäure konnten kaum merkliche Potentialdifferenzen an den Platinmohrelektroden nach dem Durchgang von 50-periodigem Wechselstrom gemessen werden.

Ueber Dielektrizitätskonstanten von Silbernitratlösungen, Salpetersäure und Schwefelsäure.

A. Ergänzende Bemerkungen zur Meßmethode.

Die Elektrolytlösungen wurden nach mehrmaligem Vorspülen eingefüllt. Es wurde festgestellt, daß die Ausschläge des Meßelektrometers verschieden groß wurden, wenn der Spiegel der Flüssigkeit höher oder tiefer lag. Durch Beobachten des Flüssigkeitsmeniskus wurde jedesmal die Höhe des eingefüllten Elektrolyten genau eingehalten.

Um die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten zu bestimmen — und diese wurde bei fast allen untersuchten Elektrolyten bestimmt — mußten Messungen mit Wechselspannungen von 50 Hertz, 500 Hertz und 5000 Hertz ausgeführt werden. Um Skalenkorrektionen für die Ausschläge zu vermeiden, wurden die beiden Instrumente nahe bei den mittleren Skalenteilen eingestellt.

Die Temperaturen des Wasserbades wurden vor Beginn und am Schluß jeder Meßreihe abgelesen. Bei allen drei Frequenzen wurden die Spannungen und damit die Ausschläge des Meßelektrometers möglichst gleich groß gemacht. Bei der Frequenz 5000 Perioden wurde der Wechselstrom einem Röhrengenerator entnommen. Die Leistung des Röhrengenerators reichte bei höheren Konzentrationen nicht aus, um dieselbe Feldstärke zwischen den Elektroden aufrecht zu erhalten wie bei kleinen Konzentrationen. Bei der niedrigsten Konzentration — 0,001 Mol. pro Liter — konnte mit 10 cm großen Ausschlägen gearbeitet werden, bei der höchsten Konzentration 0,1 Mol. pro Liter $AgNO_3$, bezw. 0,03 Mol. pro Liter HNO_3, bezw. 0,02 Mol. pro Liter H_2SO_4 — konnten auch bei äußerster Belastung des Röhrengenerators bei 5000 Hertz nur etwa 30—40 mm große Ausschläge erzielt werden. Wegen der auftretenden Erwärmung konnten größere Ausschläge bei großen Konzentrationen sowieso

nicht benutzt werden. Die Meßgenauigkeit nahm bei den einzelnen Konzentrationen verschieden große Werte an. Bei hohen Konzentrationen waren die Meßfehler wohl weniger durch zu kleine Ausschläge als durch Erwärmung bedingt. Eine Uebersicht über die Meßgenauigkeit bei verschiedener Konzentration gibt die Tabelle für Salpetersäure.

Die Erwärmung des Elektrolyten machte eine Pause von verschieden langer Dauer entsprechend der Konzentration notwendig. Zwischen zwei Ausschlägen lag bei 0,001 molaren Lösungen eine Pause von 5 Minuten, bei den höchsten Konzentrationen eine solche von 15 Minuten. Die Wechselspannung von der jeweiligen Frequenz wurde mit Hilfe eines Helmholtz'schen Pendels etwa 0,14 Sek. lang an die Elektroden angelegt. Die Ausschlagswerte jedes Elektrometers wurden mit Spiegel und Skala — Abstand: 1,85 Meter — abgelesen.

Durch Dividieren des Ausschlages des Meßelektrometers durch den des Vergleichselektrometers wurde der Ausschlag des Meßelektrometers auf den Ausschlag 1 des Vergleichselektrometers reduziert. Von Zeit zu Zeit wurden Rückmessungen mit der Lösung von der Vergleichskonzentration c_0 = 0,001 Mol. pro Liter ausgeführt. Dividiert man entsprechend reduzierte Werte der Ausschläge durcheinander, so erhält man einen Relativwert die der Dielektrizitätskonstanten $\frac{\varepsilon c}{\varepsilon c_0}$

B. Ergebnisse der Messungen an $AgNO_3$, HNO_3 und H_2SO_4.

Die Zahlenwerte der relativen Aenderung der Dielektrizietätskonstanten obiger Elektrolyte sind im Folgenden tabellarisch zusammengestellt. In der ersten Tabelle sind die Messungen an Silbernitratlösungen zu einer Tabelle vereinigt. Die erste Spalte enthält die Konzentration der Lösungen der beiden Elektrometer. Die zweite Zahl in der ersten Spalte — 0,001 — bedeutet die Konzentration der Silbernitratlösung im Vergleichselektrometer.

Die Spalten 2—4 enthalten die Mittelwerte aller Messungen bei derselben Konzentration bei den drei Frequenzen 50 Hertz, 500 Hertz und 5000 Hertz.

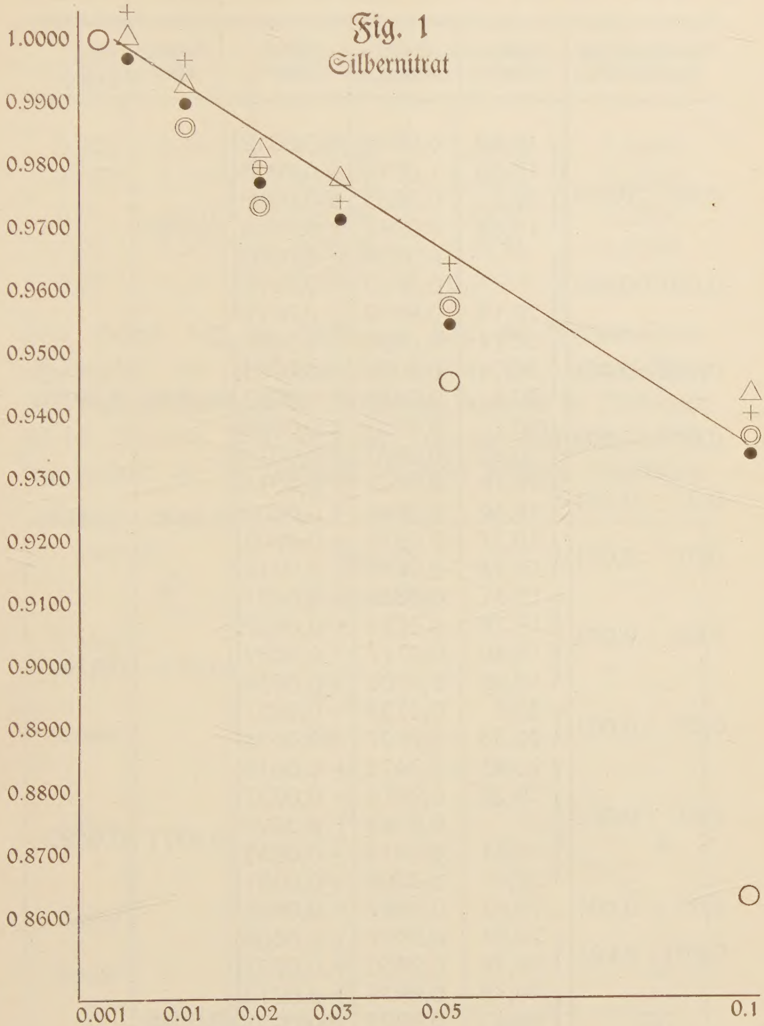
1. Tabelle DK von $AgNO_3$.

Konzentrationen in Mol/Liter	Ausschlagsverh. bei 50 Hertz	Ausschlagsverh. bei 500 Hertz	Ausschlagsverh. bei 5000 Hertz
0,001 : 0,001	1,0000	1,0000	1,0000
0,005 : 0,001	0,9969	0,9999	1,0009
0,01 : 0,001	0,9918	0,9943	0,9956
0,02 : 0,001	0,9812	0,9848	0,9830
0,03 : 0,001	0,9774	0,9810	0,9785
0,05 : 0,001	0,9571	0,9625	0,9664
0,1 : 0,001	0,9360	0,9415	0,9380

Die beiden nächsten Tabellen enthalten die Resultate der Messungen für Salpetersäure. Tabelle 2, die die Messungen für HNO_3 für die Frequenz 5000 Hertz enthält, gibt an, in welcher Reihenfolge und Anzahl die Messungen ausgeführt wurden. Zu Beginn und am Schluß ist die Messung mit der Vergleichslösung — 0,001 normale Salpetersäure — ausgeführt. In der letzten Spalte sind die Meßresultate der einzelnen Meßreihen für die gleiche Konzentration zu Mittelwerten zusammengefaßt. Durch Bezugnahme dieser Mittelwerte auf den Mittelwert der Messungen mit der 0,001 normalen Salpetersäure erhält man die in der letzten Spalte ausgerechneten Relativwerte, welche den Dielektrizitätskonstanten proportional sind.

Fig. 1

Silbernitrat



Konzentration in Mol/Liter.
—— Die Gerade entspricht den theoretischen Werten gegeben durch die lineare Gleichung $\varepsilon_c = \varepsilon_{0 \cdot 001} (1 - 0.65c)$

◎ 500 Hertz, ○ 5000 Hertz: Meßreihen mit Silberelektroden im Meßelektrometer.

● 50 Hertz, △ 500 Hertz, + 5000 Hertz: Meßreihen mit Platinmohrelektroden im Meßelektrometer.

2. Tabelle DK von HNO_3 bei 5000 Hertz.

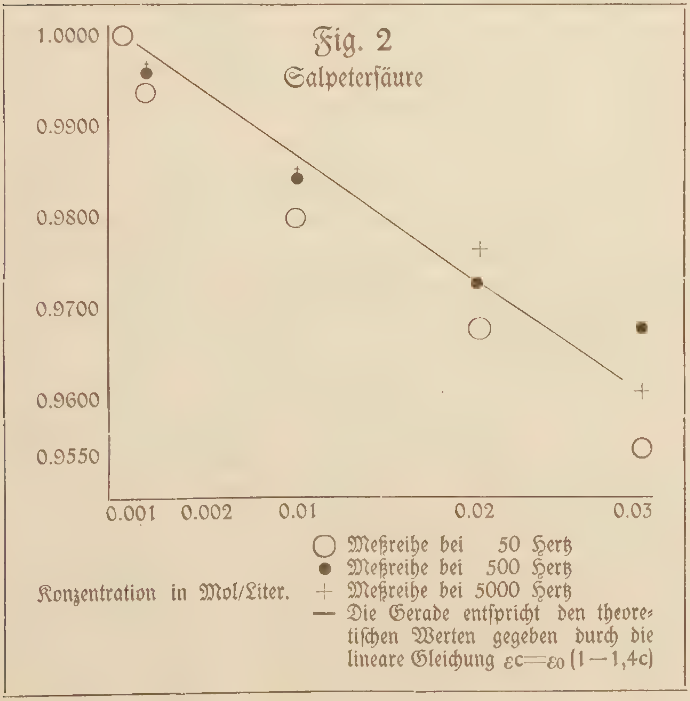
Konzentrationen in Mol/Liter	Temp. Grad	Einzelmittel	Mittl. Fehler	Gesamtmittel	$\frac{\varepsilon c}{\varepsilon 0.001}$
	19,42	0,9926	± 0,0012		
	19,20	1,0012	± 0,0023		
0,001 : 0,001	20,0	0,9993	± 0,0016		
	19,64	0,9947	± 0,0014	0,9960	
		0,9938	± 0,0005		
0,001 : 0,001		0,9960	± 0,0013		
	20,12	0,9950	± 0,0015		
	20,74	0,9899	± 0,0009		
0,002 : 0,001	20,04	0,9956	± 0,0004		
	20,4	0,9930	± 0,0007	0,9943	0,9979
0,002 : 0,001	20,7	0,9953	± 0,0000		
	20,12	0,9963	± 0.0016		
0,01 : 0,001	20,10	0,9803	± 0,0015		
	19,50	0,9848	± 0,0008	0,9832	0,9868
0,01 : 0,001	19,57	0,9818	± 0,0002		
	19,35	0,9857	± 0,0012		
	19,37	0,9656	± 0,0023		
0,02 : 0,001	19,78	0,9735	± 0,0027		
	19,80	0,9717	± 0,0032	0,9711	0,9746
	19,68	0,9700	± 0,0039		
0,02 : 0,001	20,0	0,9733	± 0,0027		
	20,33	0,9707	± 0,0038		
	20,85	0,9472	± 0,0019		
	20,72	0,9576	± 0,0037		
0,03 : 0,001		0,9584	± 0,0023	0,9577	0,9592
	20,31	0,9618	± 0,0052		
	20,0	0,9509	± 0,0031		
0,03 : 0,001	20,67	0,9561	± 0,0029		
0,001 : 0,001	20,65	0,9977	± 0,0006		
	20,39	0,9936	± 0,0005		
	20,75	0,9978	± 0,0012		
	20,2	0,9993	± 0,0007	0,9968	
0,001 : 0,001		1,0016	± 0,0019		
	21,2	0,9956	± 0,0009		
	20,2	0,9950	± 0,0017		

Die Mittelwerte der Dielektrizitätskonstanten der Salpetersäure für die einzelnen Frequenzen gibt Tabelle 3.

3. Tabelle DK von HNO_3.

Konzentrationen in Mol/Liter	Ausschlagsverh. bei 50 Hertz	Ausschlagsverh. bei 500 Hertz	Ausschlagsverh. bei 5000 Hertz
0,001 : 0,001	1,0000	1,0000	1,0000
0,002 : 0,001	0,9961	0,9972	0,9979
0,01 : 0,001	0,9798	0,9858	0,9868
0,02 : 0,001	0,9649	0,9734	0,9746
0,03 : 0,001	0,9547	0,9673	0,9592

Zum Schluß sind die Messungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten der Schwefelsäure tabellarisch zusammengestellt. Vollständig liegen nur die Messungen bei der Frequenz 5000 Hertz vor. In der folgenden Tabelle sind deshalb nur die Ergebnisse bei dieser Frequenz eingetragen.



4. Tabelle DK von H_2SO_4 bei 5000 Hertz.

Konzentrationen in Mol/Liter	Ausschlagsverh. bei 5000 Hertz
0,0005 : 0,001	1,0000
0,001 : 0,001	0,9990
0,003 : 0,001	0,9935
0,005 : 0,001	0,9906
0,01 : 0,001	0,9830
0,02 : 0.001	0,9619

Sämtliche Messungen sind in den Figuren 1—3 dargestellt. Man sieht, daß die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bei allen untersuchten Elektrolyten gering ist. In die graphische Darstellung für $AgNO_3$ sind neben den neueren Ergebnissen noch die alten Werte eingetragen. Die Messungen von Orthmann von $AgNO_3$- und Ag_2SO_4-Lösungen ließen sich für 5000 Hertz als lineare Funktionen der Konzentration darstellen; für $AgNO_3$ ergab sich die Funktion $\varepsilon_c = \varepsilon_{0,001} (1-1,4 \cdot c)$.

Wegen der Polarisationserscheinungen bei niedrigeren Frequenzen sind die Werte für 5000 Hertz am zuverlässigsten. Nach dem Schwarzplatinieren der Elektroden ergab sich für $AgNO_3$ wiederum eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration. Bei den $AgNO_3$-Lösungen ist die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten verschwunden. Eine schwache Frequenzabhängigkeit ist noch bei den Dielektrizitätskonstanten der Salpetersäure vorhanden. Die Werte für die Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten der Salpetersäure bei 5000 Hertz entsprechen dem linearen Gesetz, dagegen lassen sich die Werte bei 500 Hertz merkwürdigerweise durch ein Quadratwurzelgesetz ausdrücken.

Die Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante der Schwefelsäure sind nur für 5000 Hertz vollständig durchgeführt. Das Gesetz über die lineare Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Konzentration scheint mindestens bei 5000 Hertz den Messungen zu entsprechen.

Besprechung der Resultate.

Bei allen untersuchten Elektrolytlösungen zeigte es sich, daß die Dielektrizitätskonstanten von den nach der Formel

$$\varepsilon_c = \varepsilon_0 \cdot (1 - \gamma \cdot c)$$

berechneten sehr wenig abweichen. Die Werte der Konstanten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt.

Es ergeben sich nach den Messungen für $AgNO_3$, HNO_3 und H_2SO_4 folgende Formeln für die Frequenz 5000 Hertz:

Für $AgNO_3$: $\varepsilon_c = \varepsilon_0 (1 - 0{,}65 \cdot c)$

HNO_3 : $\varepsilon_c = \varepsilon_0 (1 - 1{,}4 \cdot c)$

H_2SO_4 : $\varepsilon_c = \varepsilon_0 (1 - 1{,}9 \cdot c)$

Die Tabellen 5—7 enthalten die durch Messung gefundenen und die nach der Formel berechneten Werte für $AgNO_3$, HNO_3 und H_2SO_4 von $1 - \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{0,001}}$

5. Tabelle $AgNO_3$.

5000 Hertz: Formel: $\varepsilon_c = \varepsilon_0 (1 - 0{,}65 \cdot c)$.

c in Mol/Liter		0,001	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1
$1 - \frac{\varepsilon c}{\varepsilon 0{,}001}$	berechnet nach der Formel:	0,0000	0,0026	0,0059	0,0124	0,0189	0,0319	0,0644
$1 - \frac{\varepsilon c}{\varepsilon 0{,}001}$	nach den Messungen für 5000 Hertz	0,0000	-0,0009	0,0044	0,0170	0,0215	0,0336	0,0620

6. Tabelle HNO_3.

5000 Hertz: Formel: $\varepsilon_c = \varepsilon_0 (1 - 1{,}4 \cdot c)$.

c in Mol Liter		0,001	0,002	0,01	0,02	0,03
$1 - \frac{\varepsilon c}{\varepsilon 0{,}001}$	berechnet nach der Formel:	0,0000	0,0014	0,0126	0,0266	0,0406
$1 - \frac{\varepsilon c}{\varepsilon 0{,}001}$	nach den Messungen für 5000 Hertz	0,0000	0,0021	0,0132	0,0254	0,0408

7. Tabelle H_2SO_4.

5000 Hertz: Formel: $\varepsilon_c = \varepsilon_0 \, (1 - 1{,}9 \cdot c)$.

c in Mol/Liter		0,0005	0,001	0,003	0,005	0,01	0,02
$1 - \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{0,0005}}$	berechnet nach der Formel:	0,0000	0,0010	0,0048	0,0086	0,0181	0,0371
$1 - \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{0,0005}}$	nach den Messungen für 5000 Hertz	0,0000	0,0010	0,0065	0,0094	0,0170	0,0381

Von den berechneten Dielektrizitätskonstanten bei den verschiedenen Konzentrationen weichen die gemessenen im Mittel

für $AgNO_3$ um 2,3 Promille
HNO_3 um 0,5 Promille
H_2SO_4 um 0,8 Promille ab.

Daß die lineare Abhängigkeit so genau zutrifft, dürfte dafür sprechen, daß trotz der verhältnismäßig großen Fehler der Einzelmessungen der Mittelwerte genügend genau definiert sind.

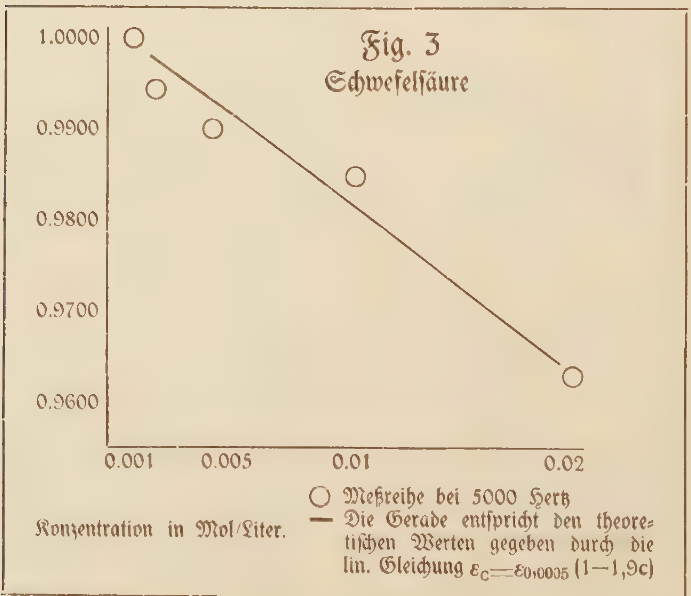


Fig. 3
Schwefelsäure

Der Koeffizient γ für $AgNO_3$ nach den Messungen unter Benutzung von Platinschwarzelektroden — $\gamma = 0{,}65$ — ist um die Hälfte kleiner als der aus den Messungen mit glatten Silberelektroden berechnete — $\gamma = 1{,}4$.

Es ist wahrscheinlich, daß der Wert — $\gamma = 0{,}65$ — für $AgNO_3$ der genauere ist, weil die an den blanken Elektroden auftretende Polarisation durch die Platinschwarzelektroden beseitigt ist.

Der Koeffizient γ für HNO_3 ist doppelt so groß — $\gamma = 1{,}4$. Sack hat für die Abhängigkeit der DK von der Konzentration aus der Dipoltheorie die Beziehung $\varepsilon_c = \varepsilon_0 \; (1 - \gamma \cdot c)$ abgeleitet, wobei c die Konzentration in Mol pro Liter bedeutet. Für γ ergibt die Theorie von Sack ungefähr den Wert 3. Seine Messungen gehorchen der Formel, wenn man für γ etwa den Wert 7 einsetzt. Die aus den vorliegenden Messungen folgenden Koeffizienten γ für $AgNO_3$ und HNO_3 weichen von beiden Werten erheblich ab.

Die nach der Kraftwirkungsmethode ausgeführten Messungen ergeben widersprechende Resultate. Es sind nur einige Messungen nach dieser Methode ausgeführt worden. Neben den Messungen mit der Fürth'schen Ellipsoidmethode von Pechhold, die in Prag von Milicka und Slama ausgeführt wurden, liegen nur Messungen von Orthmann und dem Verfasser vor.

Vergleicht man die Ergebnisse der vorstehenden Messungen mit denen von Milicka und Slama, so fällt der völlig andere Verlauf der Kurven auf. Die beiden Autoren finden, daß die Dielektrizitätskonstante des Wassers durch Zusatz eines Elektrolyten erniedrigt wird und dann erst bei höheren Konzentrationen wieder ansteigt. Ihre Kurven für den Konzentrationsverlauf der Dielektrizitätskonstanten zeigen ein oder zwei Minima. Für HNO_3 liegt beispielsweise das Minimum bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ und für H_2SO_4 bei $4 \cdot 10^{-3}$ Ohm^{-1} cm^{-1}.

Fürth[1]) gibt für den Konzentrationsverlauf folgende Deutung:

[1]) Fürth, Physikal. Zeitschrift 32. S. 184. 1931.

Bei kleinen Konzentrationen — also vollständiger Dissoziation — findet eine teilweise Richtwirkung und Anziehung auf die Dipole des Wassers statt. Dadurch wird eine verminderte Einstellungsmöglichkeit der Wasserdipole im äußeren Felde bewirkt. Dementsprechend verkleinert sich auch die Dielektrizitätskonstante. Durch weiteren Zusatz eines Elektrolyten geht die Dissoziation zurück. Die gebildeten Komplexe von Jonen untereinander ebenso von Jonen mit Wassermolekülen sind Dipole von hohem Momemt. Dadurch erhöht sich wieder die Dielektrizitätskonstante, wenn die Konzentration genügend groß geworden ist und sich diese Komplexe gebildet haben. Weder bei der Arbeit von Orthmann noch bei den oben angeführten Messungen wurde die Andeutung eines derartigen Effektes gefunden, vielmehr ergeben die Messungen eine Abnahme der DK mit wachsender Konzentration, die sich recht gut durch ein lineares Gesetz darstellen läßt.

Zusammenfassung.

Diese Arbeit hatte den Zweck, mit Hilfe der verbesserten Fürth'schen Ellipsoidmethode die Dielektrizitätskonstanten von $AgNO_3$, HNO_3 und H_2SO_4 zu messen. Die Arbeit von Orthmann über die Dielektrizitätskonstanten von $AgNO_3$ und Ag_2SO_4 wurde mit Silberelektroden ausgeführt, die das Auftreten von Polarisation anscheinend nicht verhinderten. Die Verbesserung der ballistischen Meßmethode durch Benutzung von Platinschwarzelektroden in Meßelektrometer hatte das Ergebnis, daß nennenswerte Polarisationsspannungen nicht zu messen waren.

Die Wiederholung der Messung der Dielektrizitätskonstanten von $AgNO_3$ ergab, daß die noch bei den Messungen von Orthmann vorhandene scheinbare Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Frequenz fortfällt.

Die lineare Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Konzentration bestätigten die neueren Messungen für Silbernitrat, Salpetersäure und Schwefelsäure mindestens für die Frequenz 5000 Hertz. Die DK der 0,1 normalen $AgNO_3$-Lösung hatte sich bei den Messungen mit blanken Silberelektroden für 5000 Hertz um 13,7% kleiner ergeben als die der 0,001 normalen $AgNO_3$-Lösung. Ueberzieht man Elektroden und Ellipsoid mit Platinmohr, so beträgt die Differenz in den DK -- 0,001 normale Lösung gegen 0,1 normale Lösung — nur 6,2%.

Die Ursache für den Unterschied — 7,8% — dürfte der Polarisation zuzuschreiben sein.

Mit HNO_3 wurden Messungen von der Konzentration 0,001 Mol/Liter bis zur Konzentration 0,03 Mol/Liter ausgeführt. Die Differenz für 5000 Hertz bei Benutzung von Platinschwarzelektroden beträgt 4,1%.

Der Unterschied in den Dielektrizitätskonstanten der Schwefelsäure für gleiche Frequenz zwischen den Konzentrationen 0,0005 und 0,02 beträgt 3,8%.